

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-86910

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/02	1 0 1		C 0 1 B 31/02	1 0 1 B
B 0 9 B 3/00			C 1 0 B 53/00	A
C 1 0 B 53/00			53/02	
53/02			57/10	
57/10			H 0 5 K 9/00	W
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-250442

(22) 出願日 平成7年(1995)9月28日

(71) 出願人 000115658

リグナイト株式会社

大阪府大阪市西淀川区千舟1丁目4番62号

(72) 発明者 井出 勇

大阪府堺市金岡町1648-15

(72) 発明者 樋口 尚登

大阪府堺市山本町5-101-8

(72) 発明者 西岡 良一

奈良県大和高田市田井439

(72) 発明者 石原 茂久

京都府長岡京市天神三丁目23-12

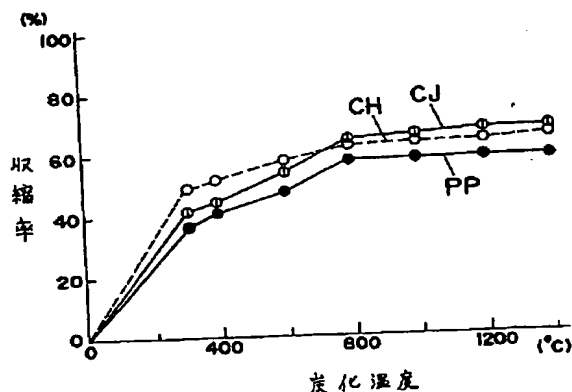
(74) 代理人 弁理士 石田 長七 (外2名)

(54) 【発明の名称】 炭化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 体積や重量を小さくして搬出を容易にすることができ、そして高機能化することができる。

【解決手段】 有機物を炭化して炭化物を製造する。有機物を300～700℃の範囲の温度まで昇温させて焼成し、次にこの有機物を700℃を超える温度に昇温させて再度焼成する。有機物は300～700℃の範囲の温度の焼成によって炭化収縮して体積や重量が小さくなる。また700℃を超える温度による再焼成で炭化物に電気抵抗率や電磁波遮蔽性能などにおいて高い特性を付与することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機物を炭化して炭化物を製造するにあたって、有機物を300～700℃の範囲の温度まで昇温させて焼成し、次にこの有機物を700℃を超える温度に昇温させて再度焼成することを特徴とする炭化物の製造方法。

【請求項2】 有機物は木材であることを特徴とする請求項1に記載の炭化物の製造方法。

【請求項3】 木材は林地廃棄材であることを特徴とする請求項2に記載の炭化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高機能性を付与した炭化物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】我が国の面積の約70%は森林であり、木材資源には比較的恵まれている。しかし我が国の森林は急傾斜の山岳地帯に多く、木材を搬出することが困難であり、このことが林業経営を困難にさせ、木材生産を阻害する大きな要因となっている。そしてこの結果、膨大な量が排出される間伐材や樹皮などは林地廃棄材として森林に放置されている。

【0003】一方、このような木材など有機物を焼成して炭化させる場合、加熱温度が700℃の温度を超える熱履歴を与えた炭化物は、加熱温度が700℃を超えない炭化物と比べて組成が急激に変化し、また電気抵抗率や電磁波遮蔽性能が急激に変化し、高機能性を付与した炭化物を得ることができることが、本発明者等の研究の結果明らかになっている。

【0004】従って、上記のような林地廃棄材を700℃以上の高温で焼成することによって、高機能性炭化物として有効利用することができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、既述のように、森林は急傾斜の山岳地帯に多いために林地廃棄材を搬出することが困難であり、また山岳地帯に木材を高温で焼成する設備を建設することも困難であり、林地廃棄材を高機能性炭化物として有効利用することには繋がっていないものであった。

【0006】本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、体積と重量を小さくして搬出を容易にすることができ、そして高機能化することができる炭化物の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係る炭化物の製造方法は、有機物を乾留炭化して炭化物を製造するにあたって、有機物を300～700℃の範囲の温度まで昇温させて焼成し、次にこの有機物を700℃を超える温度に昇温させて再度焼成することを特徴とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明において炭化物の原料となる有機物としては、主として木材が使用されるが、木材の他に竹や籐殻、プラスチック残廃材等、焼成して炭化するものであれば特に制限されることなく使用することができる。そして、本発明では有機物として木材、中でも林地廃棄材を有機物として用いることによってより一層有用性が発揮されるものである。

【0009】しかし本発明では有機物をまず300～700℃の範囲の温度まで昇温させて焼成し、予備炭化させて炭素前駆体を形成させる。ここで、図1は有機物を炭化させる温度と有機物の半径方向の炭化収縮率の関係を示すグラフ、図2は有機物を炭化させる温度と有機物の容積収縮率の関係を示すグラフ、図3は有機物を炭化させる温度と炭化物収率の関係を示すグラフであり、CHは有機物としてスギ芯材を用いたもの、CJは有機物としてスギ辺材を用いたもの、PPは有機物としてモウソウチクを用いたものを示す。尚、収縮率や炭化物収率の測定は次のようにして行なった。

【0010】（収縮率の測定）有機物として15mm×6mm×100mmの大きさのスギ芯材、スギ辺材、モウソウチクをそれぞれ用い、この有機物を風乾後、耐熱箱に充填すると共に耐熱箱をコークスで被覆し、4℃/分の等速昇温速度で300℃、400℃、600℃、800℃、1000℃、1200℃、1400℃までそれぞれ昇温させ、さらにこの各温度を3時間保持した後、室温まで降温させて炭化物を得た。

【0011】この炭化物について寸法を測定して次の式から炭化収縮率を算出し、上記の各焼成温度（炭化温度）と炭化物の半径方向の炭化収縮率との関係を図1に、各焼成温度（炭化温度）と炭化物の容積収縮率との関係を図2にそれぞれ示す。

収縮率(%) = (未焼成有機物の寸法 - 焼成炭化物の寸法) ÷ 未焼成有機物の寸法 × 100

（炭化物収率の測定）有機物としてスギ芯材、スギ辺材、モウソウチクをそれぞれ用い、有機物を風乾後、粉碎して350μmの篩を通過する粉末を作製し、後は上記（収縮率の測定）と同様にしてこの有機物粉末を耐熱箱に充填すると共に耐熱箱をコークスで被覆し、4℃/分の等速昇温速度で300℃、400℃、600℃、800℃、1000℃、1200℃、1400℃までそれぞれ昇温させ、さらにこの各温度を3時間保持した後、室温まで降温させて炭化物を得た。

【0012】この炭化物について炭化物収率を次の式から算出し、各焼成温度（炭化温度）と炭化物収率との関係を表3に示す。

炭化収縮率(%) = 焼成炭化物残渣重量 ÷ 未焼成有機物重量 × 100

そして図1や図2にみられるように、有機物を300～

700℃の範囲の温度まで焼成して得られた炭化物は、半径方向で20～30%程度、容積で40～60%程度、炭化収縮し、体積が半分程度にまでなり、また図3にみられるように重量では30～50%程度にまでなる。従って有機物をまず300～700℃の範囲の温度まで焼成して予備炭化させて炭素前駆体を形成させることによって、体積を半分程度に小さくすることができ、重量も小さくすることができる。

【0013】このために、例えば森林など木材の生産地に簡便な低温炭化炉を建築し、森林から得られた木材をこの低温炭化炉で300～700℃の範囲の温度まで焼成することによって、体積を半分にした炭素前駆体を得ることができる。この体積や重量の小さい炭素前駆体は搬出が容易になり、従って、山岳地帯からでもコストを安価に平地まで搬出することが可能になるものである。

【0014】次に、平地において建設され管理の行き届いた工場の高温炭化炉にこの炭素前駆体を投入し、再び焼成して今度は700℃を超える温度で炭化させることによって、高機能化された炭化物を得ることができるものである。この炭化炉としては連続式のものでもバッチ式のものでもいずれのものでもよい。ここで、炭素前駆体を高温炭化炉において700℃を超える温度で炭化させるにあたって、炭素前駆体は体積が半分程度になっているために、予備炭化していない有機物を高温炭化炉に投入して炭化させる場合に較べて、2倍程度の量の炭素前駆体を高温炭化炉に投入して一度に炭化させることができ、炭化処理を効率良く、省エネルギーで行なうことができるものである。

【0015】このように、700℃を超える温度にまで昇温させて再度焼成することによって得られた炭化物は、700℃の熱履歴を経ているために、700℃以下の温度で炭化された炭化物に較べて、電気抵抗率が急激に低下すると共に電磁波遮蔽特性が急激に高くなっており、高い特性を与えることができるものである。そしてこの特性は、炭化物が700℃の熱履歴を経ているか否かによって決まるものであり、予備炭化させることなくいきなり700℃を超える温度で焼成して得られた炭化物も、300～700℃で予備炭化した後に700℃を超える温度で再度焼成して得られた炭化物も、同じ特性を示すものである。

【0016】上記のようにして得られた炭化物は、そのまま利用することができる他に、炭化物の粉粒体を合成樹脂に混合して成形材料を調製し、この成形材料を成形して任意の大きさのボードに成形して利用したり、その他任意の形状の成形品に成形して利用したりすることもできるものであり、例えば導電材料や電磁波遮蔽材料の用途等に用いることができるものである。

【0017】また、300～700℃で予備炭化した炭素前駆体の粉粒体を合成樹脂に混合して成形材料を調製し、この成形材料をボード等に成形した後、この成形体

を700℃を超える温度に昇温させて再度焼成することによって、炭化物を得るようにすることもできる。さらに、市販されている木炭はその焼成温度が500℃前後迄であり、この木炭を炭素前駆体として使用し、木炭を700℃を超える温度に昇温させて再度焼成することによっても、本発明の高機能性炭化物を得ることができるものである。

【0018】

【実施例】以下本発明を実施例及び比較例によって例証する。

(実施例1-1～1-4) 有機物としてスギ芯材を用い、このスギ芯材を風乾後、粉碎して350μmの篩を通過する粉末を作製し、このスギ芯材粉末を耐熱箱に充填すると共に耐熱箱をコークスで被覆し、4℃/分の等速昇温速度で600℃まで昇温させ、さらにこの600℃を3時間保持した後、室温まで降温させ、炭素前駆体を得た。この炭素前駆体を耐熱箱から取り出して、収縮率や炭化物収率を測定したところ、図1～3に示す数値と同等の結果が得られ、体積は約60%収縮していた。

【0019】次に、この炭素前駆体を再び耐熱箱に充填すると共に耐熱箱をコークスで被覆し、4℃/分の等速昇温速度で800℃、1000℃、1200℃、1400℃までそれぞれ昇温させ、さらにこの各温度を3時間保持した後、室温まで降温させ、炭化物を得た。このようにして得た各炭化物について元素組成を分析した。この分析は、(株)柳本製作所製のC、H、N同時定量装置である自己積分型熱伝導方式MT-5型を用い、炭化物を一定流量のO₂を含むHe気流中で燃焼させて定量して行なった。また酸素量は次式によって算出した。

【0020】

酸素量(%) = 100 - (C% + H% + N% + 灰分%)
そして、上記のようにして得た各炭化物を、フェノール・ホルムアルデヒド初期付加縮合樹脂に固形分重量比で25%になるように混合し、成形材料を調製した。この成形材料を160℃、25kgf/cm²、10分間の条件で熱圧成形して、成形寸法が151mm×131mm×5mm、密度が1.0g/cm³の炭素ボードを得た。

【0021】この炭素ボードについて電気抵抗率及び電磁波遮蔽性能を測定した。電気抵抗率の測定は、50mm×50mm×5mmの試験片を用い、試験装置として三菱油化(株)製「ロレタスAP(MCP-T400)」及び「ハイレタスAP(MCP-T400)」を用い、四探針及びHRSプローブにより行ない、表面抵抗率及び体積抵抗率を求めた。また電磁波遮蔽性能の測定は、150mm×75mm×3mmの試験片を用い、ASTM E83に準拠するデュアルチャンバー法によって電界シールド性を求めることによって行なった。

【0022】(比較例1-1～1-3) 有機物としてス

ギ芯材を用い、上記（実施例1-1～1-4）と同様に耐熱箱に充填して4℃/分の等速昇温速度で105℃、400℃、600℃までそれぞれ昇温させ、さらにこの各温度を3時間保持した後、室温まで降温させ、炭化物を得た。

【0023】このようにして得た炭化物について元素組成を分析し、またこの炭化物を用いて上記（実施例1-1～1-4）と同様にして炭素ボードを作製すると共に*

*電気抵抗率及び電磁波遮蔽性能を測定した。上記実施例1-1～1-4及び比較例1-1～1-3について、元素組成の分析結果を表1に、電気抵抗率の測定結果を表2に、電磁波遮蔽性能の測定結果を図4に示す。尚、図4のグラフ中の数値は焼成温度を示す。

【0024】

【表1】

	炭素化温度 (℃)	収 量 (%)	元素の重量百分率 (%)			
			H	C	N	O
比較例1-1	105	100.0	6.24	43.28	0.16	50.32
比較例1-2	400	39.2	2.31	70.35	0.13	27.21
比較例1-3	600	27.8	2.11	82.04	0.24	15.61
実施例1-1	800	25.0	0.93	94.70	0.24	4.13
実施例1-2	1000	23.9	0.78	95.52	0.25	3.45
実施例1-3	1200	23.8	0.69	96.54	0.27	2.50
実施例1-4	1400	23.2	0.64	96.98	0.26	2.12

【0025】

【表2】

	炭素化温度 (℃)	表面抵抗率 (Ω)	体積抵抗率 (Ω・cm)
比較例1-1	105	7.5×10^{11}	6.3×10^{11}
比較例1-2	400	8.8×10^{11}	7.1×10^{10}
比較例1-3	600	4.9×10^8	3.9×10^8
実施例1-1	800	1.3×10^9	1.9×10^9
実施例1-2	1000	1.2×10^{-1}	1.7×10^{-1}
実施例1-3	1200	6.3×10^{-2}	8.5×10^{-2}

【0026】表1にみられるように、焼成温度が600℃と800℃の間の700℃を境に炭化物の元素組成が急激に変化しており、また表2にみられるように、焼成温度が600℃と800℃の間の700℃を境に炭化物の電気抵抗率が急激に小さくなっていることが確認される。さらに図4にみられるように、焼成温度が700℃を超えると電磁波遮蔽性能が急激に高くなることが確認される。

【0027】（実施例2-1～2-4）有機物としてスギ芯材を用い、上記（実施例1-1～1-4）と同様にして600℃まで昇温させる温度で焼成して炭素前駆体を得た。この炭素前駆体を耐熱箱から取り出して、収縮率や炭化物収率を測定したところ、図1～3に示す数値と同等の結果が得られ、体積は約50%収縮していた。次に、この炭素前駆体を再び耐熱箱に充填すると共に耐熱箱をコックスで被覆し、4℃/分の等速昇温速度で800℃、1000℃、1200℃、1400℃までそれぞれ昇温させ、さらにこの各温度を3時間保持した後、室温まで降温させ、炭化物を得た。

【0028】（比較例2-1～2-3）有機物としてスギ芯材を用い、上記実施例（1-1～1-4）と同様に耐熱箱に充填して4℃/分の等速昇温速度で105℃、400℃、600℃までそれぞれ昇温させ、さらにこの各温度を3時間保持した後、室温まで降温させ、炭化物を得た。

【0029】上記実施例2-1～2-4及び比較例2-1～2-3のようにして得た炭化物を用い、上記（実施例1-1～1-4）と同様にして炭素ボードを作製すると共に電気抵抗率を測定した。結果を表3に示す。

【0030】

【表3】

	炭素化温度 (°C)	表面抵抗率 (Ω)	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
比較例2-1	105	1.6×10^{11}	1.8×10^{11}
比較例2-2	400	4.1×10^{11}	3.2×10^{10}
比較例2-3	600	4.5×10^9	3.7×10^9
実施例2-1	800	1.7×10^{-1}	2.4×10^0
実施例2-2	1000	1.5×10^{-1}	2.2×10^{-1}
実施例2-3	1200	4.2×10^{-1}	6.1×10^{-2}
実施例2-4	1400	5.8×10^{-2}	8.2×10^{-2}

10

【0031】表3にみられるように、焼成温度が600℃と800℃の間の700℃を境に炭化物の電気抵抗率が急激に小さくなっていることが確認される。

(実施例3-1～3-4)有機物としてモウソウチクを用い、上記(実施例1-1～1-4)と同様にして600℃まで昇温させる温度で焼成して炭素前駆体を得た。この炭素前駆体を耐熱箱から取り出して、収縮率や炭化物収率を測定したところ、図1～3に示す数値と同等の結果が得られ、体積は約50%収縮していた。次に、この炭素前駆体を再び耐熱箱に充填すると共に耐熱箱をコークスで被覆し、4℃/分の等速昇温速度で800℃、1000℃、1200℃、1400℃までそれぞれ昇温させ、さらにこの各温度を3時間保持した後、室温まで降

温させ、炭化物を得た。
【0032】(比較例3-1～3-3)有機物としてモウソウチクを用い、上記実施例(1-1～1-4)と同様に耐熱箱に充填して4℃/分の等速昇温速度で105℃、400℃、600℃までそれぞれ昇温させ、さらにこの各温度を3時間保持した後、室温まで降温させ、炭化物を得た。

【0033】上記実施例3-1～3-4及び比較例3-1～3-3のようにして得た炭化物を用い、上記(実施例1-1～1-4)と同様にして炭素ボードを作製すると共に電気抵抗率を測定した。結果を表4に示す。

【0034】

【表4】

	炭素化温度 (°C)	表面抵抗率 (Ω)	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
比較例3-1	105	4.7×10^{11}	2.9×10^{12}
比較例3-2	400	2.2×10^{11}	2.4×10^{12}
比較例3-3	600	6.0×10^9	5.8×10^9
実施例3-1	800	3.0×10^0	8.9×10^0
実施例3-2	1000	9.7×10^{-1}	2.9×10^{-1}
実施例3-3	1200	4.2×10^{-1}	1.3×10^{-1}
実施例3-4	1400	2.1×10^{-1}	6.3×10^{-2}

【0035】表4にみられるように、焼成温度が600℃と800℃の間の700℃を境に炭化物の電気抵抗率が急激に小さくなっていることが確認される。

(実施例4)有機物としてスギ芯材、スギ辺材、モウソウチクをそれぞれを用い、この各有機物を風乾後、粉碎して350 μm の篩を通過する粉末を作製し、各有機物粉末を耐熱箱に充填すると共に耐熱箱をコークスで被覆し、4℃/分の等速昇温速度で400℃まで昇温させ、さらにこの400℃を3時間保持した後、室温まで降温させ、炭素前駆体を得た。この炭素前駆体を耐熱箱から取り出して、収縮率や炭化物収率を測定したところ、図1～3に示す数値と同等の結果が得られ、体積は約40～50%収縮していた。

【0036】次に、この炭素前駆体をフェノール・ホルムアルデヒド初期付加縮合樹脂に固形分重量比で25%になるように混合して成形材料を調製し、この成形材料を160℃、25kgf/cm²、10分間の条件で熱圧成形して、成形寸法が151mm×131mm×5mm、密度が1.0g/cm³の炭素ボードを得た。そして、この炭素ボードを4℃/分の等速昇温速度で1200℃まで昇温させた温度で加熱し、さらにこの1200℃を3時間保持した後、室温まで降温させて焼結ボードを得た。

【0037】この各焼結ボードについて電磁波遮蔽性能を測定した。結果を図5に示す(図5においてCHはスギ芯材、CJはスギ辺材、PPはモウソウチク)。図5にみられるように、有機物に700℃以上の温度を履歴させることによって高い電磁波遮蔽特性が得られることが確認される。

(実施例5)木材の木質部を400～450℃で炭化させた市販の粒状木炭(株式会社福島商店製「リッチマン」)を2回水洗して乾燥させ、この粒状木炭の元素組成を分析した。

50

【0038】そしてこの粒状木炭を粉碎して $350\mu\text{m}$ の篩を通過する粉末を作製し、木炭粉末を耐熱箱に充填すると共に耐熱箱をコークスで被覆し、 $4^\circ\text{C}/\text{分}$ の等速昇温速度で 1200°C まで昇温させ、さらにこの 1200°C を3時間保持した後、室温まで降温させ、再焼成木炭を得た。この再焼成木炭について元素組成を分析した。

【0039】そして、このようにして得た再焼成木炭を、フェノール・ホルムアルデヒド初期付加縮合樹脂に固形分重量比で25%になるように混合して成形材料を調製し、この成形材料を 160°C 、 $25\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、10分間の条件で熱圧成形して、成形寸法が $151\text{mm}\times 131\text{mm}\times 5\text{mm}$ 、密度が $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ の炭素ボードを得た。この炭素ボードについて電気抵抗率及び電磁波遮蔽性能を測定した。また比較のために、この再焼成木炭の代わりに上記の木炭を用いて同様に炭素ボードを成形し、この炭素ボードについても電気抵抗率及び電磁波遮蔽性能を測定した。

【0040】元素組成の分析結果を表5に、電気抵抗率の測定結果を表6に示す。また電磁波遮蔽性能の測定結果を図6に示す。

【0041】

【表5】

	元素の重量百分率 (%)			
	H	C	N	O
木炭	2.8	85.4	0.6	11.2
再焼成木炭	0.5	97.7	0.8	1.0

【0042】

【表6】

	表面抵抗率 (Ω)	体積抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)
木炭	8.5×10^{10}	3.5×10^{10}
再焼成木炭	5.2×10^{-2}	8.4×10^{-3}

【0043】 700°C の熱履歴を経て再焼成することによって、表5にみられるように木炭の元素組成が大きく変化し、また表6にみられるように木炭の電気抵抗率が大幅に小さくなることが確認される。さらに図6にみられるように、 700°C の熱履歴を経て再焼成することによって、電磁波遮蔽性能が大幅に高まることが確認される。

【0044】

【発明の効果】上記のように本発明は、有機物を炭化して炭化物を製造するにあたって、有機物を $300\sim 700^\circ\text{C}$ の範囲の温度まで昇温させて焼成し、次にこの有機物を 700°C を超える温度に昇温させて再度焼成するようにしたので、有機物は $300\sim 700^\circ\text{C}$ の範囲の温度の焼成によって炭化収縮して体積が半分程度になると共に重量も小さくなり、搬出等が容易になるものであり、また 700°C を超える温度による再焼成で炭化物に電気抵抗や電磁波遮蔽性能などにおいて高い特性を付与することができるものである。

【0045】そして有機物として木材、特に林地廃棄物を用いる場合、 $300\sim 700^\circ\text{C}$ の範囲の温度まで焼成することによって体積や重量を縮小させて、林地廃棄物を山岳地帯からの搬出を容易にすることができ、しかも 700°C を超える温度による再焼成で林地廃棄物に高い特性を付与することができ、林地廃棄物の有効再利用が容易になるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】炭化温度と半径方向の炭化収縮率との関係を示すグラフである。

【図2】炭化温度と炭化容積収縮率との関係を示すグラフである。

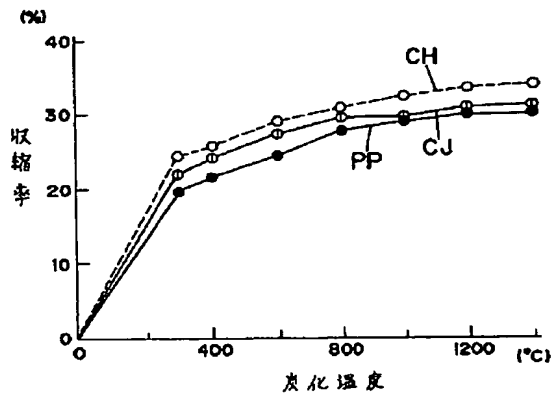
【図3】炭化温度と炭化物収率との関係を示すグラフである。

【図4】周波数と電磁波遮蔽特性との関係を示すグラフである。

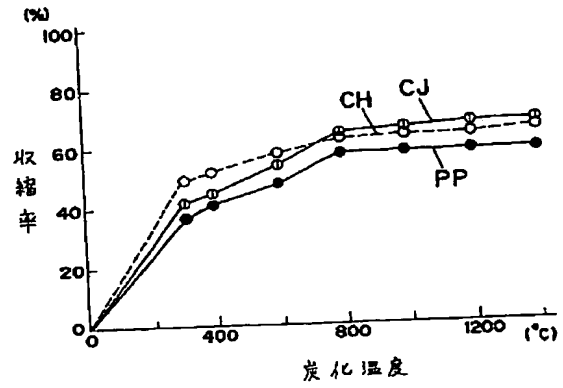
【図5】周波数と電磁波遮蔽特性との関係を示すグラフである。

【図6】周波数と電磁波遮蔽特性との関係を示すグラフである。

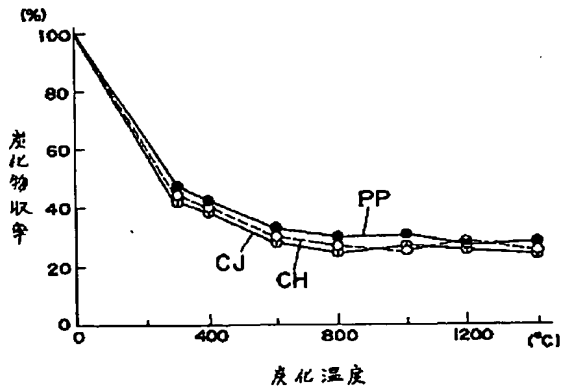
【図1】



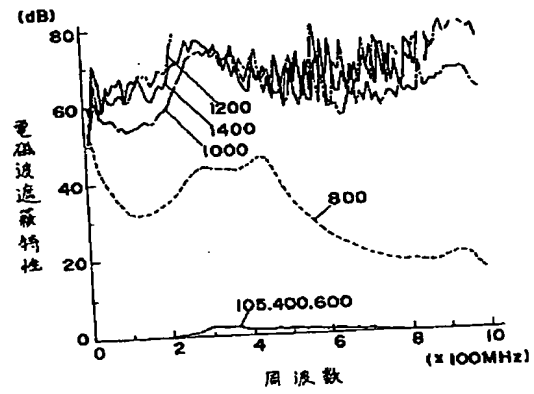
【図2】



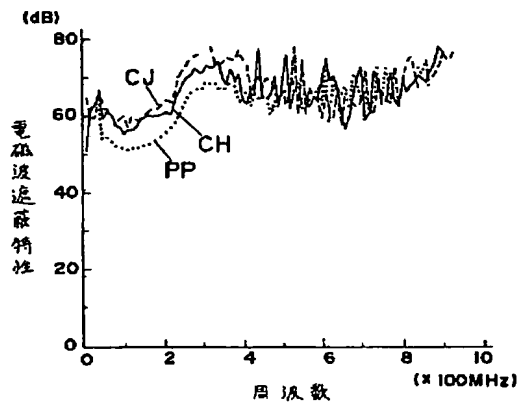
【図3】



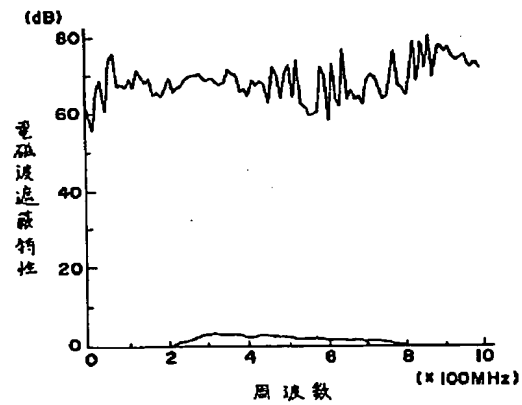
【図4】



【図5】



【図6】



(8)

特開平9-86910

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

// H05K 9/00

識別記号

片内整理番号

F I

B09B 3/00

技術表示箇所

302Z